

PAT-NO: JP359070757A.

DOCUMENT-IDENTIFIER: **JP 59070757 A**

TITLE: MELT-SPRAYED CONSTRUCTION HAVING COLUMNAR STRUCTURE

PUBN-DATE: April 21, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

WATANABE, AKIRA

TOKUDA, HIROYASU

KONO, KOJI

KOTO, MAKOTO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KYUSHU REFRACT CO LTD	N/A

APPL-NO: JP57180156

APPL-DATE: October 13, 1982

INT-CL (IPC): C23C007/00

US-CL-CURRENT: 106/35, 427/421

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a sprayed ceramic film having a columnar structure, superior strength, wear resistance and corrosion resistance on the surface of a metallic or ceramic substrate, by keeping the surface of the substrate at a specified temp. during spraying.

CONSTITUTION: In a stage for spraying ceramics such as alumina or mullite on the surface of a metallic, alloy, ceramic or carbonaceous substrate, the substrate is kept at 1,000∼1,700°C during spraying. Powder of alumina or mullite is sprayed on the substrate kept at said high temp. by a water plasma spraying method or other method to form a sprayed layer consisting of columnar crystals grown in a direction perpendicular to the surface of the substrate. The layer is dense, is not stripped off, and has superior strength, wear resistance and corrosion resistance.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1984-137241

DERWENT-WEEK: 198422

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Spray-coated body having dendritic structure - developed along perpendicular direction against surface of substrate

PATENT-ASSIGNEE: KYUSHU REFRactories CO LTD[KYUH]

PRIORITY-DATA: 1982JP-0180156 (October 13, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 59070757 A</u>	April 21, 1984	N/A	005	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 59070757A	N/A	1982JP-0180156	October 13, 1982

INT-CL (IPC): C23C007/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 59070757A

BASIC-ABSTRACT:

The body to be spray-coated is held at above 500 deg.C to slowly cool coating particles applied onto the surface of the body. The slow cooling accelerates the growth of the dendritic structure. The crystalline surface of the dendritic structure is exposed to the surface of the coating layer formed by the first pass. Within a predetermined time, the next spray-coating is performed on the same surface part to develop the same dendritic structure using the crystalline surface as a seed. The dendritic structure is made continuous along the perpendicular direction from the surface of the substrate.

Method is used for forming corrosion, heat or wear resistant ceramics coating on the surface of a metal, alloy or ceramics body such as a roll, shaft or bearing. Since the coating layer is composed of the dendritic structure, its interlayer bonding strength is high. Apparent porosity is made low.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SPRAY COATING BODY DENDRITE STRUCTURE DEVELOP PERPENDICULAR DIRECTION SURFACE SUBSTRATE

DERWENT-CLASS: L02 M13

CPI-CODES: L02-A06; L02-J01E; L02-J02C; M13-C; M13-H04;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1984-058009

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
⑰ 公開特許公報 (A) 昭59—70757

⑤Int. Cl.³
C 23 C 7/00

識別記号

庁内整理番号
7011—4K

⑩公開 昭和59年(1984)4月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④柱状組織を有する溶射構造体

⑪特 願 昭57—180156

⑫出 願 昭57(1982)10月13日

⑬發明者 渡辺明

岡山市四御神102番地の12

⑭發明者 德田博保

備前市大内640番地

⑮發明者 河野晃治

備前市浦伊部800番地

⑯發明者 光藤誠

岡山市八幡47番地の3

⑰出願人 九州耐火煉瓦株式会社

備前市浦伊郡部1175番地

明細書

1. 発明の名称

柱状組織を有する溶射構造体

2. 特許請求の範囲

基材表面に垂直方向に発達し、連続した柱状結晶組織を持つ溶射被膜を有する溶射構造体

3. 発明の詳細な説明

本発明は従来の溶射法による溶射被膜の改良に脚し、詳しくは基材表面に垂直方向に発達した連続した柱状結晶組織を持つ溶射被膜を有する溶射物質液体に関するものである。

金属、合金あるいはセラミック等に耐腐食性耐熱性、耐摩耗性を具備させるための方法の一つとして該基材表面にセラミック材料を溶射することは広く知られている。

この溶射法は一般に酸素ーアセチレン炎やアラズマ炎等の熱源中に溶射材料を供給し、これを熔融状態として金属性やセラミックの基材表面に被着、固化させて溶射被膜を形成する方法で

ある。この溶射は普通常温下で行なわれている。

一定厚みの溶射被膜を得るには、一度に希望する厚みの被膜を形成するのではなく、何回にも分けて溶射を繰り返し被着、固化を行つていて。従つて溶射材料は溶融した状態（外表面のみ溶融し内部は未溶融のものを含む）で基材表面に到達し、付着後冷却される状態が繰り返されるため、得られた溶射被膜は基材表面に対して平行な方向に層状に堆積した形になつていて。そのため層間の結合強度が十分でなく、使用中に層間で剥離する現象が発生したり、溶射後表面を研磨して平滑度を出す場合に十分な仕上げ精度が得られない等の欠点を有していた。また個々の粒子も飛行中に温度が低下するため、溶射被膜中の粒子間の結合強度も十分でない。

上述の欠点を解消するため本発明者らは該溶射基材を加熱した状態で溶射する熱間溶射方法を開発した（特開昭57-140674）。この熱間溶射方法によれば、溶融状態の溶射材料液滴が急冷されないで徐冷されるため溶射被膜

が低気孔率で、粒子間結合力が増大し溶射層の剥離が防止できるので耐腐食性や耐摩耗性がかなり向上する。

しかしながらこの熱間溶射法によつても、溶射被膜中の粒子間の結合は改善されるけれども、層間の強度はまだ十分でなく、しかも溶射被膜中の各粒子内の結晶の成長度および成長方向が不均一のため、溶射被膜中の強度のはらつきが生じる恐れが多い。

本発明は溶射方法について更に詳細な検討を加えた結果、セラミックの溶射被膜中に基材表面に垂直な方向（溶射粒子の飛行方向）に柱状結晶の発達した溶射構造体を見出し、その技術を完成させたものである。

本発明による溶射被膜は柱状結晶が基材表面に垂直な方向に成長し、しかもその柱状結晶は層間を通して連続して成長しており、溶射被膜全体を貫いた構造となつてゐるのである。これによつて溶射被膜中の層間の結合力は飛躍的に向上し、同時に見掛け気孔率は非常に小さくなり

にはガスプラズマ溶射を用いるとよい。

本発明の柱状結晶の成長した溶射被膜を得る方法は、溶射される表面の温度を一定に保つ（実際にはある温度幅に保つ）点に特徴があり、その温度は500℃以上、溶射粒子の融点以下であることが必要であり、好ましくは1000℃以上1700℃以下であり、500℃未満の温度では柱状結晶が出来ないか、出来ても層間で柱状結晶が連続せず、本発明の特徴が生かされない。また溶射粒子の融点以上の温度に保つた場合には溶射粒子が基材表面で固化せず流れ出してしまう。ただし基材の軟化点が溶射粒子の融点より低い場合は、基材の軟化点を上限とする。このように設定温度は500℃以上溶射粒子の融点または基材の軟化点のうち低い方の温度以下の任意の温度に設定されるが、設定温度が高いほど緻密な溶射被膜が得られる。この設定温度の変動幅は溶射被膜を均一な組織に保つために、約500℃以下、望ましくは200℃以下に抑えることが必要である。

緻密化し、溶射被膜の強度、耐摩耗性、耐腐食性は大幅に増大する。

本発明の柱状結晶の成長した溶射被膜は、被溶射基材が金属や合金であつても、あるいはセラミック質や炭素質であつても適用可能であり事实上あらゆる材料に対して適用できるものである。一方溶射材料としてはセラミック質粉末が用いられ、そのうちでもアルミナ質およびマグネシア質が最も好ましい。

溶射方法は焼素ーアセチレン炎を用いる炎溶射、アルゴンや窒素を用いるガスプラズマ溶射、水を用いる水プラズマ溶射等を用いることが可能であるが、本発明では溶射するセラミック質粉末が完全に溶融した状態で基材表面に到達する必要があるため、フレーム温度の高いプラズマ溶射が好ましく、そのうちでも特にフレーム温度が高く溶射能力が大きく、しかもコストが低く、エネルギー効率が高い水プラズマ溶射がより好ましい。しかし水プラズマ溶射は酸化雰囲気であり、基材が酸化されて困るような場合

また、溶射被膜および基材中の熱の流れは基材表面に垂直で、溶射面から基材背面に向くようになり、基材表面と平行な方向への熱の流れはなるべく避ける工夫をしないと良好な柱状結晶の成長は得にくい。

本発明の柱状結晶の生成機構については不明な点もあるが、次のように推察される。最適の温度に保たれた基材表面のある領域に溶射粒子の液滴が到達すると、基材表面の温度が高いので液滴は急冷されることなく、次々と到達する溶射粒子液滴で一つのある厚さの層を形成しながら溶射位置は移動する。残された溶射粒子の層は基材表面より徐冷され融点以下となつて結晶が生成を始める。溶射層には温度勾配のついたまま冷却してゆくので、結晶は基材表面から垂直な方向に柱状となつて成長する。そして柱状結晶は層の表面まで達する。層の表面では特定の結晶面が現われた状態で成長が終了する。この上に次の溶射粒子の走査により新たな溶射粒子が到達し、再び同じ厚みの層が蓄積される。

この際に前層の表面まで結晶が成長し、次層形成までの時間が長いと、次層の結晶との間が不連続となるが、その時間が適当であると、前層表面に現われている特定の結晶面が粗晶となるような形で次層の結晶が発達し、二層間は結晶が連続すると考えられる。

本発明の適用される基材の形態は板状（被溶射面が平面、以下同じ）でも、円柱状（被溶射面が曲面、以下同じ）でも可能であり、表面が凹凸であつても構わない。

以下本発明の柱状結晶の成長した溶射構造体を得る方法の一例について詳述する。

基材が板状のものに溶射する場合には、溶射層の表面温度を設定温度および設定温度幅に維持するためには、溶融した溶射粉末およびフレームによつてもたらせられる熱量と基材背面から逃げる熱量とがほぼバランスしていればよい。これには溶射粉末の温度、熱容量、粒子径、供給量、飛行速度、基材に當るフレームの流量、温度、移動速度、基材の熱容量、熱伝導度等が

関係し、これらのデータにより概略の溶射層の表面温度およびその時間変化は計算により推定される。この推定により表面温度が設定値にならなければ、溶射粉末の供給量、フレームノズルと溶射面までの距離、フレームの移動速度を変えて計算し、設定値となる操作条件を決定する。基材背面からの自然放射のみでは表面温度が高くなり過ぎる場合には基材の背面を水冷ジャケットのような適当な方法で冷却する。いずれにしても実際の温度は計算による推定温度通りにはならないので、最終的には放射温度計等で表面温度を測定しながら微妙な調節が必要である。

なお、基材表面と平行な方向への熱の移動をなるべく抑えるために基材の側面は断熱をするか、設定温度と同一に保つた炉中に基材を入れ背面を冷却するとよい。

基材の形状が円筒の場合には、円筒内部を冷却しながら円筒を回転して溶射すればよいが、中実円柱の場合には冷却することが不可能なの

で、溶射を続けると次第に温度が上昇する。従つて設定温度を越えたならば溶射を中止し、設定温度の下限まで冷却されるのを待ち、冷後再び溶射するという操作を繰り返せばよい。

本発明による溶射構造体を形成する方法として、基材を予め設定温度に保つておいて溶射を開始する方法について述べたが、基材を常温のまゝで溶射を開始することも出来る。この場合は最初の溶射層は冷却速度が大であるため連続した柱状結晶とはならないが、溶射層が厚くなるに従つて表面温度が次第に上昇し、ある厚みの所から柱状組織を呈するようになる。それ以降は設定温度に調節する。こうすることにより溶射層と基材との接着強度は強くならないが、溶射層の表面に近い部分が緻密で強度が大きく耐摩耗性は要求されるが剪断力は動かないような部位への溶射には適する方法である。

本発明による柱状結晶の成長した溶射構造体は従来の溶射法に比較して溶射粒子間、溶射層間、溶射体と基材との間の接着強度がそれぞれ

大きくなり、しかも溶射体が緻密で耐摩耗性、耐腐食性に優れた溶射体を得ることが出来る。

本発明の溶射構造体の曲げ強さ（常温の3点曲げ）と見掛け気孔率の値を従来の通常の溶射法、熱間溶射法と比較してアルミナ粉末を溶射場合の溶射体について第1表に示す。これによつても本発明の優れていることが明らかである。

第1表

溶射体の種類	本発明	従来法による溶射体	熱間溶射法による溶射体
曲げ強さ (kg/cm ²)	400~500	120~150	180~280
見掛け気孔率 (%)	1.7~2.8	9.2~9.6	2.1~3.2

本発明の溶射構造体の用途としては摩擦摩耗、衝撃摩耗を受ける機械部材として優れた性能が得られ、搬送用ロール軸、シャフト、軸受、旋盤のベッドの摺動面、粉体の空気輸送機械の摩耗部分、糸道等に用いることが出来る。この母材にセラミック材料を用いれば、高温度の雰囲気の下での耐摩耗性材料として非常に有用

である。

以下実施例により本発明をより詳細に説明する。

実施例 1

表面が $114 \times 230\text{mm}$ 、厚さ 30mm のアルミナれんが (SK40) の背面に鉄製の水冷ボックスを付け背面を水冷しながら全体を管状電気炉に入れ、 1500°C で電気炉を保持した。これに水プラズマ溶射装置を用いて、溶射距離 (ノズル先端とれんが表面との距離) 300mm でアルミナ粉末を溶射した。アルミナ粉の粒径 $5 \sim 50\mu\text{m}$ 、供給速度は約 $100\text{g}/\text{min}$ 、一回の走査で約 0.3 mm の溶射層を形成する速度で全体で 5 mm 厚さの溶射被膜を形成した。溶射中、溶射層表面は光高温計で測温しながら、 1700°C 以上に上昇しないよう冷却水量を調節した。溶射終了後は水冷ボックスを取りはずし、電気炉を閉して放冷した。

比較のため同形状同材質のアルミナれんがに水冷ボックスを付けずに室温で実施例と同様に 5 mm 厚さの溶射被膜を形成した。

鏡で観察したところ、 $50 \sim 70\mu\text{m}$ の柱状結晶が溶射被膜全体にわたって連続していたが、比較例に用いた溶射体にはこのような連続した柱状結晶はみられなかつた。

実施例 2

鉄製の冷却箱に水を通しながら水プラズマ溶射装置により直接ライトを約 1 mm の厚さに溶射した。この際の溶射距離は 100mm であつた。断面には $2 \sim 6\mu\text{m}$ 幅の柱状結晶がみられた。この溶射体を塩化水素気流中に晒した所、~~サ~~日間で從来法により鉄板に溶射した柱状結晶を持たないものは溶射被膜がはがれてしまつたが、本発明によるものは全く変化がみられなかつた。

特許出願人

九州耐火煉瓦株式会社

この両試料について各種試験を行い、その結果を第2表に示した。

なお層間強さは溶射層表面に同材質のれんがを接着剤で接着し、溶射層側面に上エッジを当てて3点曲げ強さ試験装置により行つた。摩耗試験は溶射被膜から $10 \times 10 \times 3\text{mm}$ の試料を切り出し、ブレード機を用いてコランダム粒子を溶射方向と同方向から3分間當て、試験前後の重量変化より求めた。

第2表

	溶射被膜の見掛け 気孔率 (%)	層間強さ (kg/cm)	摩耗量 (%)	溶射被膜の結晶型
実施例1	2.1	130	1.8	d-Al ₂ O ₃
比較例	9.3	420	66.2	r-Al ₂ O ₃ が 大部分

第2表の結果より、本発明の緻密、高強度、高耐摩耗性が明らかであると同時に、溶射被膜の結晶型がム型であるため、高温での使用中に結晶変態による亀裂発生、剥離等もない。

また実施例1で得られた溶射被膜の断面を顕微

手 線 补 正 書 (自発)

昭和57年11月24日

特許庁長官

殿

1. 事件の表示

昭和57年特許第180156号

2. 発明の名称

柱状組織を有する溶射構造体

3. 补正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 岡山県倉敷市浦伊部1175番地

氏名(名称) 九州耐火煉瓦株式会社
代表者 堀田草



4. 代理人

住所

氏名



5. 补正命令の日付 (自発)

6. 补正により増加する発明の数 なし

7. 补正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 补正の内容

別紙のとおり

別紙

1) 明細書第10頁3行目を1行削除し、次の文を挿入する。

「本発明の溶射構造体の層間曲げ強さ、接着強さ（いずれも常温の3点）」

2) 同第10頁5行目「比較して」と「アルミナ粉末」との間に「アルミナ基材に」を挿入する。

3) 同第10頁 第1表を削除し次表を挿入する。

第 1 表

溶射体の種類	本発明	従来法による溶射体	瞬間溶射法による溶射体
層間曲げ強さ (kg/cm)	1300~1600	140~200	800~1000
接着強さ (kg/cm)	400~500	120~150	180~280
見掛け気孔率 (%)	1.7~2.8	9.2~9.6	2.1~3.2

4) 同第11頁13行目および19行目「5」を「1.5」に訂正する。

5) 同第12頁3行目を1行削除し、次の文を挿入する。

「なお層間曲げ強さは溶射被膜より3×4×15mm (15mmは溶射方向) の試料を切り出し、3点曲げ試験装置により行い、接着強さは溶射層表面に同材質のれんがを」

6) 同第12頁第2表を削除し、次表を挿入する。

第 2 表

	溶射被膜の見掛け気孔率 (%)	層間曲げ強さ (kg/cm)	接着強さ (kg/cm)	腐耗量 (%)	溶射被膜の結晶型
実施例1	2.1	1500	420	1.8	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
比較例	9.3	180	130	66.2	大部分 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

以 上